

Dyeing composition for keratin fibers, especially human hair, containing xanthene derivative dye, e.g. pyrogallol red, giving strong, fast shades even in the absence of oxidizing agents

Patent Assignee: HENKEL KGAA

Inventors: MEINIGKE B; MOELLER H

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19926377	A1	20001214	DE 1026377	A	19990610	200119	B
WO 200076466	A1	20001221	WO 2000EP5044	A	20000602	200119	
AU 200058106	A	20010102	AU 200058106	A	20000602	200121	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1026377 A ( 19990610)

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19926377	A1		13	C09B-011/28	
WO 200076466	A1	G		A61K-007/13	

Designated States (National): AU BR CA CN CZ HU JP NO PL RU SK US VN

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

AU 200058106	A			A61K-007/13	Based on patent WO 200076466
--------------	---	--	--	-------------	------------------------------

**Abstract:**

DE 19926377 A1

NOVELTY A composition (A) for dyeing keratin fibers contains a 9-phenyl-xanthene derivative (I) or its salt as dyeing component.

DETAILED DESCRIPTION A composition (A) for dyeing keratin fibers contains at least one xanthene derivative of formula (I) or its salt as dyeing component.

R1=H, 1-4C carboxyl (sic) or sulfo;

R2-R5=H, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy or OH;

(i) X1=OH (optionally in alkali metal, alkaline earth metal or ammonium salt form); and

X2=O; or

(ii) X1=amino (optionally mono- or disubstituted by methyl or forming a fused 5-7 membered ring in combination with R2 and/or R3); and

X2=-N+A1A2.U-;

A1, A2=H or Me; or form a fused 5-7 membered ring in combination with R4 and/or R5;

U-=1 equivalent of a halide, sulfate, sulfonate or carboxylate anion.

INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(i) the use of (I) or their salts as dyeing components in hair-dyeing compositions; and

(ii) a method for dyeing keratin fibers, involving applying a composition containing (a) (I) (or its salt), at least one compound (II) having primary or secondary amino, OH or active CH groups and conventional cosmetic components to the fibers, leaving the composition in contact with the fibers for a suitable time (usually ca. 30 minutes) and rinsing or shampooing. (II) is selected from primary or secondary aliphatic amines, N-containing

heterocycles, aminoacids, oligopeptides formed from 2-9 aminoacids, aromatic hydroxy compounds and active CH compounds.

USE For dyeing keratin fibers, especially human hair (claimed), but also e.g. wool, skins or feathers. (I) may also be applicable to the dyeing of other natural fibers (e.g. cotton, jute, sisal, linen or silk), modified natural fibers (e.g. regenerated cellulose or nitro-, alkyl-, hydroxyalkyl- or acetyl cellulose) or synthetic fibers (e.g. polyamide, polyacrylonitrile, polyurethane or polyester). (I) generally give red-orange, red-brown or violet shades when used alone, but in combination with (II) may give orange, red, brown-orange, medium brown, violet, dark violet, blue-black or black colorations.

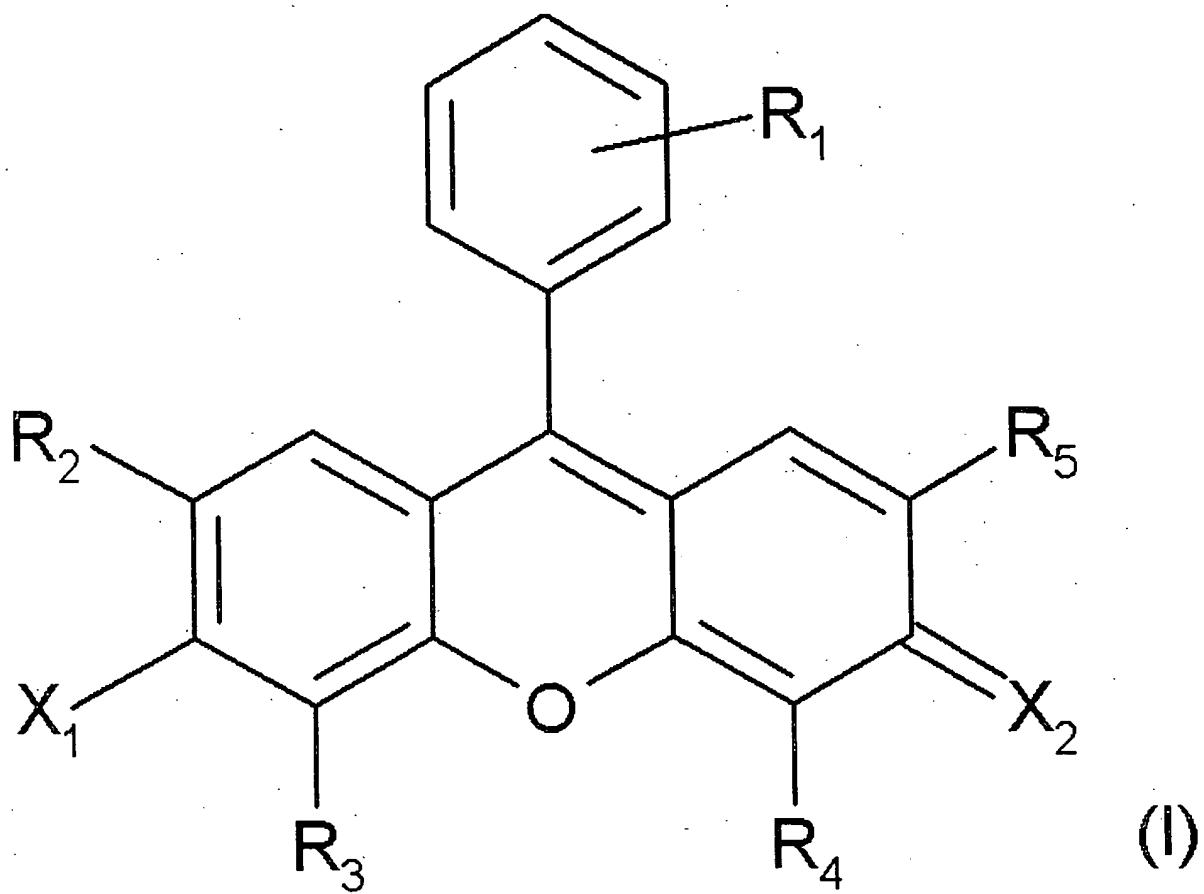
ADVANTAGE (I) give a wide range of bright, deep colorations, even in the absence of oxidizing agents. The dyeings have good greyness covering and fastness properties (at least comparable with those obtained using conventional oxidation dyes), e.g. good light-, wash- and rub-fastness.

pp; 13 DwgNo 0/0

**Technology Focus:**

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Composition: (A) contains (I) at 0.003-65 (preferably 1-40) mmol per 100 g; and additionally contains (II). Numerous specific compounds (II) are listed in the claims, i.e. about 110 amines (e.g. 2-chloro-p-phenylene diamine, 4-aminophenol, 2-aminobenzenesulfonic acid, 1,3,5-triaminobenzene and 4-nitroaniline), about 50 N-heterocyclic compounds (e.g. 2-amino-3-hydroxypyridine, 2-amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidine, 2,3,4-trimethylpyrrole, 5-aminoisoquinoline and 4-hydroxyindoline), about 30 aromatic hydroxy compounds (e.g. resorcinol, pyrogallol, 3,4-methylenedioxy-phenol, 1-naphthol and 6-dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalenesulfonic acid) and about 20 active CH-compounds (e.g. 1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium iodide, rhodanine, barbituric acid, oxindole and coumaranone). (A) optionally also contains: direct dyes selected from nitrophenylene diamines, nitroaminophenols, anthraquinones and indophenols (specifically at 0.01-20 wt. %); salts selected from alkali metal, alkaline earth metal, aluminum, manganese, iron, cobalt, copper, zinc or ammonium formates, carbonates, halides, sulfates, butyrates, valerates, caproates, acetates, lactates, glycolates, tartrates, citrates, gluconates, propionates, phosphates and phosphonates; oxidizing agents, specifically hydrogen peroxide, at 0.01-6 wt. % based on the ready-for-use solution; and/or anionic, zwitterionic or nonionic surfactants.

The formulation may contain a wide range of additives (disclosed) e.g. hair conditioning ingredients, light protective agents, thickeners, anti-dandruff agents, complex formers and antioxidants.



Derwent World Patents Index  
© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.  
Dialog® File Number 351 Accession Number 13699684



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

## (12) Offenlegungsschrift

(10) DE 199 26 377 A 1

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

C 09 B 11/28

A 61 K 7/13

(71) Anmelder:

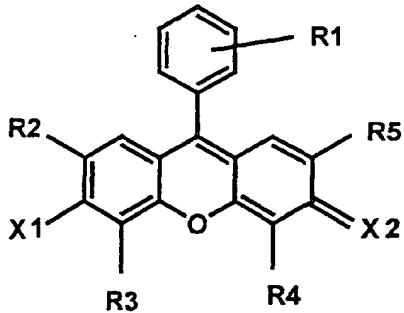
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Meinigke,  
Bernd, Dr., 51381 Leverkusen, DE

DE 199 26 377 A 1

DE 199 26 377 A 1



in der R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyl- oder eine Sulfongruppe steht, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder Hydroxygruppe stehen,

wenn X<sup>2</sup> für ein Sauerstoffatom steht, dann ist X<sup>1</sup> eine Hydroxygruppe, die auch als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz vorliegen kann, oder,

wenn X<sup>1</sup> für eine Aminogruppe steht, die gegebenenfalls einen oder zwei Methylsubstituenten tragen kann oder zusammen mit R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bildet, dann ist X<sup>2</sup> eine Gruppe

<sup>+</sup>NA<sup>1</sup>A<sup>2</sup>U<sup>-</sup>, worin A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen oder zusammen mit R<sup>4</sup> und/oder R<sup>5</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden und U<sup>-</sup> steht für ein Äquivalent eines Halogenid-, Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Anions, oder physiologisch annehmbare Salze davon.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das Xanthenderivate enthält, die Verwendung dieser Xanthenderivate als färbende Komponente in Haarfärbemitteln sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-aminopyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenyldiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere  $\alpha$ -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinderivat, Resorcinmonomethylether, m-Phenyldiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol (Lehmanns Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248–250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264–267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheim, Bezug genommen.

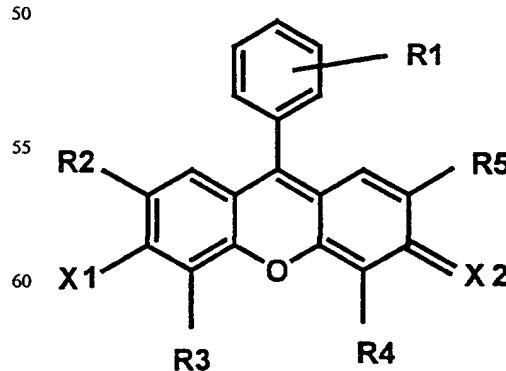
Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i. a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B.  $H_2O_2$ , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Des Weiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Die Verwendung der unten näher beschriebenen Xanthenderivate zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist bislang nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B.  $H_2O_2$  angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die in der Formel I dargestellten Xanthenderivate sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend mindestens ein Xanthenderivat mit der Formel I,



in der  
R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyl- oder eine Sulfogruppe steht,

$R^2, R^3, R^4, R^5$  für ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe,  $C_1-C_4$ -Alkoxygruppe oder Hydroxygruppe stehen, und wenn  $X^2$  für ein Sauerstoffatom steht, dann ist  $X^1$  eine Hydroxygruppe, die auch als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz vorliegen kann, oder,  
wenn  $X^1$  für eine Aminogruppe steht, die gegebenenfalls einen oder zwei Methylsubstituenten tragen kann oder zusammen mit  $R^2$  und/oder  $R^3$  einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bildet, dann ist  $X^2$  eine Gruppe  $^tNA^1A^2U^-$ , worin  $A^1$  und  $A^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen oder zusammen mit  $R^4$  und/oder  $R^5$  einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden und  $U^-$  steht für ein Äquivalent eines Halogenid-, Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Anions,  
oder physiologisch annehmbare Salze davon.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfundungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Silkal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Vorzugsweise sind die Verbindungen mit der Formel I ausgewählt aus der Gruppe folgender Xanthenderivate Pyrogallolrot, 9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-3-fluoron, Rhodamin-116-perchlorat, Rhodamin 101, Rhodamin-110-chlorid, Fluorescein sowie deren beliebigen Gemische.

Diese Substanzen sind zum großen Teil literaturbekannt oder im Handel erhältlich oder nach bekannten Syntheseverfahren herstellbar.

Die voranstehend genannten Xanthenderivate mit der Formel I werden vorzugsweise in den erfundungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet. Sie können als direktziehende Färbemittel als einzige Färbekomponente oder sowohl im Gemisch mit anderen Direktziehern als auch in Gegenwart von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten bzw. anderen Haarfärbestoffen eingesetzt werden.

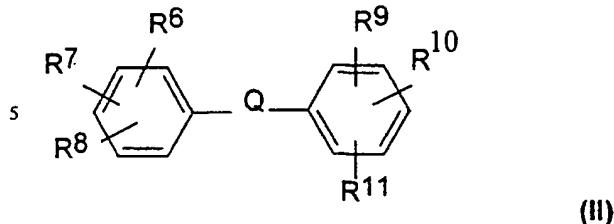
Färbemittel, die als färbende Komponente die Xanthenderivate mit der Formel I allein enthalten, werden bevorzugt für Färbungen im Bereich von rotorange, rotbraun und violett eingesetzt. Färbungen mit noch erhöhter Brillanz und verbesserten Echtheitseigenschaften (Lichtechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit) über einen weiten Nuancenbereich von orange, rot, braunorange, mittelbraun, violett, dunkelviolett bis hin zu blauschwarz und schwarz werden erzielt, wenn die erfundungsgemäß eingesetzten Verbindungen mit der Formel I gemeinsam mit mindestens einer weiteren Komponente (im folgenden Komponente B genannt), ausgewählt aus Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder CH-aktiven Verbindungen, verwendet werden. Dies sind einerseits Verbindungen, die für sich alleine keratinhaltige Fasern nur schwach färben und erst gemeinsam mit den Xanthenderivaten der Formel I brillante Färbungen ergeben. Andererseits sind darunter aber auch Verbindungen, die bereits als Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt werden.

Die voranstehend genannten Verbindungen der Komponente B können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Xanthenderivate der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Verbindungen der Komponente B gemeinsam verwendet werden.

Unter die voranstehend beschriebene Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von Xanthenderivaten der Formel I mit den genannten Verbindungen der Komponente B darstellen, als direktziehende Färbemittel. Derartige Reaktionsprodukte können z. B. durch kurzes Erwärmen der beiden Komponenten in stöchiometrischen Mengen in wäßrigem neutralen bis schwach alkalischen Milieu erhalten werden, wobei sie entweder als Feststoff aus der Lösung ausfallen oder durch Eindampfen der Lösung daraus isoliert werden. Die Reaktionsprodukte können auch in Kombination mit anderen Farbstoffen oder Farbstoffvorprodukten eingesetzt werden. [Ist das möglich]

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe als Komponente B sind z. B. primäre aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenyleniamin, 2-Chlor-p-phenyleniamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinooanilindihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-, p-Pheylendiamin, o-Toluyleniamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 3,4-Methylendioxy-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoësäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoësäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoësäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoësäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, aromatische Nitrile, Aniline, insbesondere Nitrogruppen-haltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 4-Nitro-1,3-phenyleniamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



10 in der  
 $R^6$  für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy- oder  $C_{1-4}$ -Alkoxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppen substituiert sein kann, steht,  
 $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-,  $C_{1-4}$ -Aminoalkyl- oder  $C_{1-4}$ -Alkoxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppen substituiert sein kann, stehen, und  
15 Q für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel III

20  $Z-(CH_2-Y-CH_2-Z')_n$  (III)

in der  
Y eine direkte Bindung, eine  $CH_2$ - oder  $CHOH$ -Gruppe bedeutet,  
25 Z und  $Z'$  unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine  $NR^{12}$ -Gruppe, worin  $R^{12}$  Wasserstoff, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder eine Hydroxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppe bedeutet, die Gruppe  $O-(CH_2)_p-NH$  oder  $NH-(CH_2)_p-O$ , worin p und  $p'$  2 oder 3 sind, stehen und  
o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,  
wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben und dessen Hydrochlorid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulf-30 oxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfosäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraamino-diphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocstan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylen diamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pirimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

50 Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-, 4-, 5-Methyresorcin, 2,5-Dimethyresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylenedioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoësäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoësäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthaünsulfosäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfosäure.

Als CH-aktive Verbindungen können beispielhaft genannt werden 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, Fischersche Base (1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin), 2,3-Dimethylbenzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Methyl-2-chinaldinium-iodid, 1-Ethyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

Als Aminosäuren kommen bevorzugt alle natürlich vorkommenden und synthetischen  $\alpha$ -Aminosäuren in Frage, z. B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z. B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein, zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Bevorzugte Aminosäuren sind Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin und Tryptophan. Aber auch andere Aminosäuren, wie z. B. 6-Aminocapron-säure, können eingesetzt werden.

65 Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäß Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z. B. Glutathion und die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen. Bevorzugt sind dabei Mittel, die die Verbindungen mit der Formel I gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder mit aromatischen Hydroxyverbindungen enthalten.

Die Verbindungen der Komponente B werden besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophenol, p-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin sowie deren mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salze.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u. U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkanawurzel enthalten.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch reaktive Carbonylverbindungen, wie Aldehyde und andere Oxoerbindungen in Kombination mit geeigneten Aminen, Phenolen oder CH-aktiven Verbindungen enthalten, wie sie in vielen Patentschriften beschrieben werden.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylsethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobbernsteinsäuremono- und -diacyl ester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobbernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-SO<sub>3</sub>H, in der R eine bevorzugt li-

- neare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
  - sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
  - Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
  - Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO<sup>(-)</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>(-)</sup>-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>-18-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylaminodipropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C<sub>12</sub>-18-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>-22-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8</sub>-22-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikone wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylmodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55 067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquatäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylaminodipropylmethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetallocxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymer, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymer,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johanniskernmehl, Leinsamengummien, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Faktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolleide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöl, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfundungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Xanthenderivaten mit der Formel I

5

10

15

20

25

30

35

40

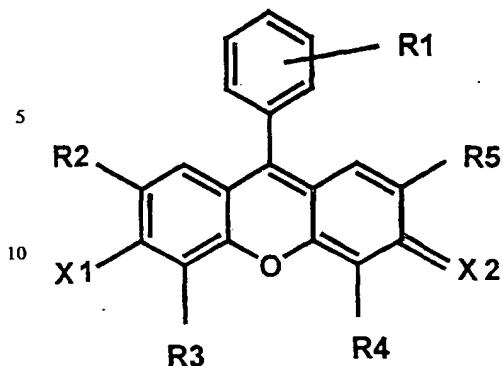
45

50

55

60

65



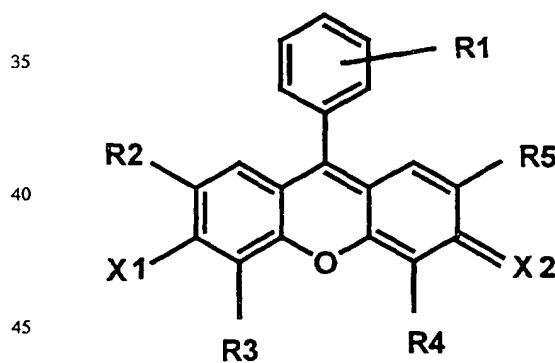
(I)

in der

R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyl- oder eine Sulfogruppe steht,20 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder Hydroxygruppe stehen, wenn X<sup>2</sup> für ein Sauerstoffatom steht, dann ist X<sup>1</sup> eine Hydroxygruppe, die auch als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz vorliegen kann, oder,wenn X<sup>1</sup> für eine Aminogruppe steht, die gegebenenfalls einen oder zwei Methylsubstituenten tragen kann oder zusammen mit R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bildet, dann ist X<sup>2</sup> eine Gruppe  $^+NA^1A^2U^-$ ,25 worin A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen oder zusammen mit R<sup>4</sup> und/ oder R<sup>5</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden und U<sup>-</sup> steht für ein Äquivalent eines Halogenid-, Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Anions, oder deren physiologisch annehmbaren Salzen als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfarbstoffen.

30 Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Farbstoff, enthaltend,

A) mindestens ein Xanthenderivat mit der Formel I,



(I)

in der

50 R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyl- oder eine Sulfogruppe steht,R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder Hydroxygruppe stehen, wenn X<sup>2</sup> für ein Sauerstoffatom steht, dann ist X<sup>1</sup> eine Hydroxygruppe, die auch als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz vorliegen kann, oder,55 wenn X<sup>1</sup> für eine Aminogruppe steht, die gegebenenfalls einen oder zwei Methylsubstituenten tragen kann oder zusammen mit R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bildet, dann ist X<sup>2</sup> eine Gruppe  $^+NA^1A^2U^-$ , worin A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen oder zusammen mit R<sup>4</sup> und/oder R<sup>5</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden und U<sup>-</sup> steht für ein Äquivalent eines Halogenid-, Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Anions, oder deren physiologisch annehmbaren Salze und

60 B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung,

65 sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

Die Xanthenderivate der Formel I und die Verbindungen der Komponente B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst

aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die Xanthenderivate der Formel I und die Verbindungen der Komponente B können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wäbrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (30 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

5

10

### Beispiele

#### Herstellung einer Färbelösung

15

Es wurde je eine Aufschlämung von 5 mmol eines Xanthenderivats mit der Formel I, ggf. 5 mmol eines Oxidationsfarbstoffvorproduktes der Komponente B und 5 mmol Natriumacetat und einen Tropfen einer 20-%igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 50 ml Wasser bei 60°C hergestellt. Die Aufschlämmungen wurden nach Abkühlen auf 30°C miteinander vermischt und mit verdünnter NaOH oder Salzsäure auf einen pH-Wert von 6 eingestellt.

20

In diese Färbelösung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die Strähne wurde dann 30 Sek. mit lauwarmen Wasser gespült, mit warmer Luft getrocknet und anschließend ausgekämmt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefe sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

-: keine oder eine sehr blasse Ausfärbung

25

(+): schwache Intensität

+: mittlere Intensität

+(+): mittlere bis starke Intensität

++: starke Intensität

30

++(+): starke bis sehr starke Intensität

+++: sehr starke Intensität.

Tabelle 1

#### Ausfärbungen mit Xanthenderivaten ohne Komponente B

35

Xanthenderivat	Farbe	Intensität
Pyrogalloirot	violettrot	++(+) 40
9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-6-oren	rostrot	++
Rhodamin 116	leuchtend rotorange	++
Rhodamin 101	rotviolett	++(+) 45
Rhodamin B	violettrot	++(+) 50
Rhodamin 6G	rot	++(+) 55
Sulforhodamin	rosa-pink	++

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Ausfärbungen mit Fluorescein-Na-Salz

5	Komponente B	Farbe	Intensität
—		orangegelb	++(+)
10	2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	hellbraun	+(+)
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	gelborange	++	
15	1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-di-oxaoctan x 4 HCl	dunkelgrau	++(+)
20	2-Methylamino-3-amino-6-methoxyridin x 2 HCl	dunkelgrau	++(+)
25	2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mittelbraun	+(+)
30	2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	braungelb	+(+)
N,N-Bis-(hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelgrau	++	
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mittelbraun	+(+)	
3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin x 2 HCl	schwarz	+++	

Tabelle 3

35

Ausfärbungen mit Pyrogallolrot

40	Komponente B	Farbe	Intensität
—		violettrot	++(+)
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mittelbraun	++	
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettbraun	+	
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	braunviolett	++(+)	

50

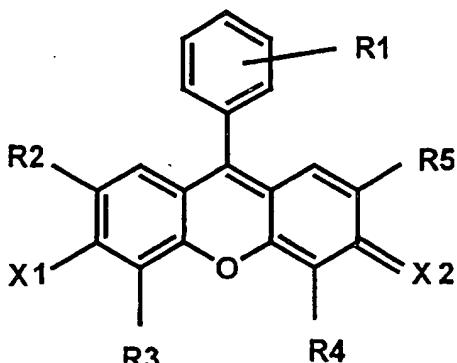
## Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend als färbende Komponente mindestens ein Xanthenderivat mit der Formel I,

55

60

65



(I)

5

10

15

in der

R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyl- oder eine Sulfogruppe steht,

20

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder Hydroxygruppe stehen, wenn X<sup>2</sup> für ein Sauerstoffatom steht, dann ist X<sup>1</sup> eine Hydroxygruppe, die auch als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz vorliegen kann, oder,wenn X<sup>1</sup> für eine Aminogruppe steht, die gegebenenfalls einen oder zwei Methylsubstituenten tragen kann oder zusammen mit R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bildet, dann ist X<sup>2</sup> eine Gruppe +NA<sup>1</sup>A<sup>2</sup>U<sup>-</sup>, worin A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen oder zusammen mit R<sup>4</sup> und/oder R<sup>5</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden und U<sup>-</sup> steht für ein Äquivalent eines Halogenid-, Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Anions, oder deren physiologisch annehmbaren Salze.

25

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit der Formel I Pyrogallolrot, 9-Phenyl-2,3,7-trihydroxy-3-fluoron, Rhodamin-116-perchlorat, Rhodamin 101, Rhodamin-110-chlorid, Fluorescein sowie deren beliebige Gemische eingesetzt werden.

30

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Xanthenderivate mit der Formel I in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung, enthält.

35

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Verbindung ausgewählt ist aus primären oder sekundären Aminen aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylen diamin, 2-Chlor-p-phenylen diamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylen diamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylen diamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoesäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoësäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoësäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoësäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenoltrihydrochlorid, Pentaaminobenzol-pentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Nitrile, Aniline, insbesondere Nitrogruppenhaltige Aniline, wie 4-Nitroanilin, 4-Nitro-1,3-phenylen diamin, 2-Nitro-4-amino-1-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Nitro-1-amino-4-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 1-Amino-5-chlor-4-(2-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propanetetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxa-octan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenoxy)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]methylamin-trihydrochlorid, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpy-

40

45

50

55

60

65

ridin, 4,5,6-Triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2,3,4-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 4-, 5-, 6-, 7-Hydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin, sowie jeweils aus den mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen,

10 aromatischen Hydroxyverbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylenedioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoësäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoësäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfosäure, und

15 CH-aktiven Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolum-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolum-methansulfonat, Fischersche Base (1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin), 2,3-Dimethylbenzothiazolumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolum-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, 1-Methyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

20 6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylen diamin, N,N-Bis(2-Hydroxyethyl)-p-phenylen diamin, 4-Aminophenol, p-Phenylen diamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylenedioxyanilin, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylenedioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin sowie jeweils aus den vorzugsweise mit anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

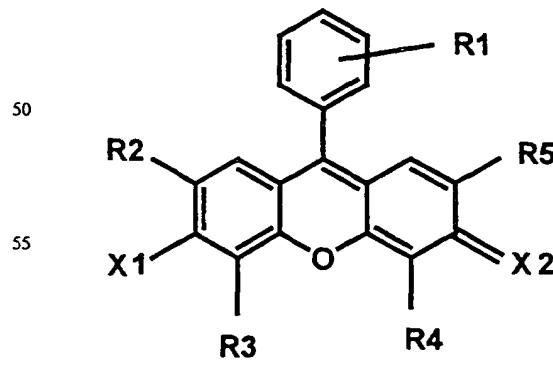
25 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylen diamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthält.

30 8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zuzugeben werden.

35 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es Oxidationsmittel, insbesondere  $H_2O_2$ , in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthält.

40 10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.

45 11. Verwendung von Xanthenderivate mit der Formel I,



(I)

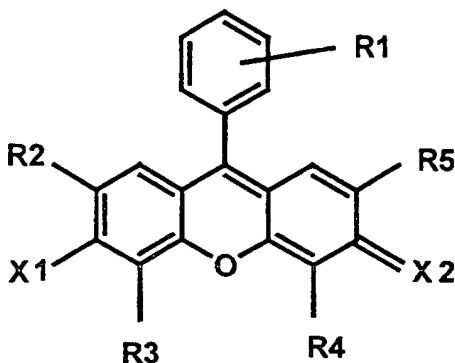
in der  
 R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyl- oder eine Sulfogruppe steht,  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder Hydroxygruppe stehen, wenn X<sup>2</sup> für ein Sauerstoffatom steht, dann ist X<sup>1</sup> eine Hydroxygruppe, die auch als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz vorliegen kann, oder, wenn X<sup>1</sup> für eine Aminogruppe steht, die gegebenenfalls einen oder zwei Methylsubstituenten tragen kann oder zu-

sammen mit R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bildet, dann ist X<sup>2</sup> eine Gruppe <sup>+NA<sup>1</sup>A<sup>2</sup>U<sup>-</sup>, worin A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen oder zusammen mit R<sup>4</sup> und/oder R<sup>5</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden und U<sup>-</sup> steht für ein Äquivalent eines Halogenid-, Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Anions,  
oder deren physiologisch annehmbaren Salzen als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfarbstoffen.  
12. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbstoff, enthaltend</sup>

5

A) mindestens ein Xanthenderivat mit der Formel I,

10



15

20

(I)

25

in der

R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyl- oder eine Sulfogruppe steht,  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder Hydroxygruppe stehen,  
wenn X<sup>2</sup> für ein Sauerstoffatom steht, dann ist X<sup>1</sup> eine Hydroxygruppe, die auch als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz vorliegen kann, oder,

30

wenn X<sup>1</sup> für eine Aminogruppe steht, die gegebenenfalls einen oder zwei Methylsubstituenten tragen kann oder zusammen mit R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bildet, dann ist X<sup>2</sup> eine Gruppe <sup>+NA<sup>1</sup>A<sup>2</sup>U<sup>-</sup>, worin A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Methylgruppe stehen oder zusammen mit R<sup>4</sup> und/oder R<sup>5</sup> einen ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden und U<sup>-</sup> steht für ein Äquivalent eines Halogenid-, Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Anions,  
oder physiologisch annehmbare Salze davon und</sup>

35

B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung,  
sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

40

45

50

55

60

65